

溶胶-凝胶法制备球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其电化学性能研究

李 军, 陶 熏, 唐盛贺, 朱建新

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘 要: 为提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的振实密度, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂, 通过溶胶-凝胶法合成了球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。利用 TGA/DSC、XRD、SEM、CV 和恒流充放电仪对材料的结构、形貌和电化学性能进行测试。结果表明, 在 800 °C 热处理 12 h 所得样品为单一的尖晶石晶体结构, 结晶度较高, 颗粒基本呈规则球形、流动性较好, 粒径分布均匀, 并表现出较好的电化学性能, 振实密度达 1.86 g/mL。在室温下以 0.1 C 充放电时, 其首次放电比容量为 173.19 mAh/g, 50 次充放电循环后其放电比容量保持率为 97.4%。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 球形; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1499-05

尖晶石钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 作为新型储能锂离子电池的负极材料近年来日益受到人们的重视, 这是因为它在充放电过程中锂离子插入和脱出前后的晶格常数变化很小, 称为锂离子插入的“零应变材料”, 因而理论上具有优异的循环稳定性^[1-3]。此外, 钛酸锂具有平稳的放电电压且电极电压较高, 从而避免了电解液的分解现象或保护膜的生成^[1,2]。制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原料来源比较丰富, 因此 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不失为一种比较理想的能代替碳的锂离子负极材料。但是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的振实密度较低, 导致其体积比能量较低, 阻碍了其目前商业化的应用^[1,3]。

采用不同的方法制备材料对其结构具有很大的影响, 而材料的结构会影响其最终性能。目前, 尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备方法主要有高温固相法^[4,5]、溶胶-凝胶法^[6,7]和水热法^[8]等。在结构上, 目前已研制出诸如纳米粒状^[9]、纳米线状、纳米管状^[10]、花状^[8]等各种形貌的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。但是这些结构并没有有效解决材料堆积密度低的缺陷, 研究发现, 球形颗粒粉末材料能够大大缩小颗粒间的接触缝隙, 是提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料振实密度的一种有效途径^[11]。

本实验以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂, 以钛酸丁酯、醋酸锂为原料, 采用溶胶-凝胶法合成高密度的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 并对材料的结构、形貌以及电化学性能进行研究分析。

1 实 验

选用 CTAB 为结构导向剂, 采用溶胶-凝胶法合成球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品, 所有试剂均为分析纯。制备过程如下: 称取一定量的 CTAB 和醋酸锂先后溶于无水乙醇; 按化学计量比称取一定量的钛酸丁酯, 在快速磁力搅拌下, 缓慢的滴加到上述溶液中, 形成黄色透明溶液; 继续搅拌 12 h 形成黄色透明溶胶; 置于空气中陈化, 缓慢形成白色凝胶; 将所得凝胶在 100 °C 下干燥 24 h, 形成干凝胶前驱体; 所得前驱体经研磨, 在 400 °C 预烧 4 h, 再在不同温度下热处理 12 h 得到白色粉末。

采用德国耐驰公司生产的 STA409PC 型 TG-DSC 综合热分析仪表征前驱体的热分解和晶体形成过程, 并分析所得数据制定合理的燃烧制度。热分析在空气下进行, 升温速率为 10 °C/min, 测量温度范围为 25~1000 °C。采用日本理学公司生产的 D-MAYiA 型 X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 仪表征所得样品的结构和物相组成: Cu K α 射线源, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$; 管压为 40 kV, 电流为 35 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围为 $2\theta=10\sim70^\circ$; 扫描速度 8°/min。采用日本日立公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得样品的表面形貌和颗粒大小分布。采用国标 GB/T 5162-1985 方法测试了所制样品的振实密度, 测得样品的振实密度为 1.86 g/mL, 与目前市售的钛酸锂材料相比提高了 15% 左右。

将所制备的样品、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 混合均匀, 溶于 N-甲基吡咯

收稿日期: 2014-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (20672023); 广州市科技计划项目 (2011Y1-00010); 广东省科技计划项目 (2012B050100010)

作者简介: 李 军, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006, 电话: 020-36323836, E-mail: gdutlijun@163.com

烷酮 (NMP) 中, 强力搅拌 12 h, 均匀涂敷于 Al 箔上, 然后置于真空干燥箱中, 120 °C 下真空干燥 12 h。干燥后用圆冲将极片冲成 14 mm 的圆片, 称量每个圆片的质量。再次放入真空干燥箱中, 80 °C 下干燥 4 h, 放入手套箱保存备用。试验组组装成 CR2032 型扣式电池进行电化学性能测试, 负极为金属锂、Celgard2400 隔膜、1 mol L⁻¹ LiPF₆ 的 EC/DMC (体积比 1:1) 溶液为电解液。电池的组装过程在充满氩气的手套箱中完成。电化学性能测试采用深圳新威尔电子有限公司生产的 BTS 高精度电池测试仪对所组装的电池, 在不同倍率下进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 1.0~2.5 V。本实验采用 PGZ301 型电化学工作站 (法国 Radiometer Analytical SAS 公司) 对所组装的电池进行循环伏安测试(CV), 其中所制备的电极片为工作电极, 锂片为对电极, 扫描电压范围为 1.0~2.5 V, 扫描速率为 0.1 mV s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

图 1 为实验所制前驱体的 TG-DSC 曲线。如图所示, 前驱体的热分解和结晶化反应在 700 °C 以上已基本完成, 整个过程的质量损失大约为 63.24%。由 TG-DSC 分析结果可知, 前驱体中有机组分的热分解反应主要发生在 400 °C 左右, 结晶化反应发生在 700 °C 左右。因此, 本实验选定烧结工艺为: 在 400 °C 预烧 4 h, 然后在 700, 800, 和 900 °C 热处理 12 h。

2.2 XRD 分析

图 2 示出在不同温度下热处理 12 h 所得样品的 XRD 图谱。由图可知, 在 700 °C 热处理 12 h 所得样品主相为尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂, 但是存在不弱的金红石型 TiO₂ 和单相 Li₂TiO₃ 的特征衍射峰, 表明该样品存在未反应完全的 TiO₂ 和 Li₂TiO₃ 杂质。当热处理温度提升至 800 °C 时, 所得样品的衍射峰与 JCPDS 卡片

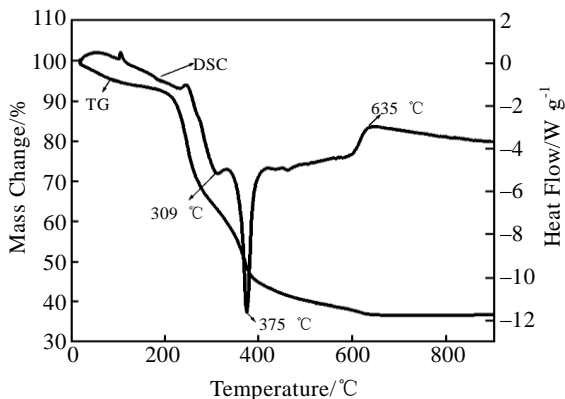


图 1 球形 Li₄Ti₅O₁₂ 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of spherical Li₄Ti₅O₁₂ precursor powders (26-1198) 的衍射峰完全吻合, 没有其他杂质峰出现, 表明在 800 °C 热处理 12 h 所得样品为具有面心立方结构 (Fd3m 空间群) 的 Li₄Ti₅O₁₂ 单一物相。而当热处理温度提升至 900 °C 时, 所得产物与 800 °C 下制备的样品一样, 均为尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 纯相。这表明采用溶胶-凝胶法合成球形 Li₄Ti₅O₁₂ 材料, 热处理温度应不低于 800 °C。此外, 从图 2 中还可以看出, 随着热处理温度的提高, 所得产物的衍射峰逐渐变得尖锐, 这表明产物的结晶度随着热处理温度提高逐渐提升, 而产物的粒径也相应增大。

2.3 SEM 分析

由图 3a, 3b 可知, 所得前驱体粉末基本呈球状, 粒径分布在 5~8 μm, 平均粒径约为 6 μm, 且颗粒的表面较为光滑。由图 3c, 3d 可知, 在 700 °C 热处理 12 h 所得样品颗粒基本呈球状, 粒径有所减小分布在 4~6 μm, 这可能是热处理后, 材料颗粒有所烧结。此外, 前驱体中有机组分在热分解过程中放出大量的气体, 导致产物内部较为疏松, 表面较为粗糙。由图 3e, 3f 可知, 在 800 °C 热处理 12 h 所得样品颗粒也基本呈球形, 粒径同样分布在 4~6 μm, 且球体表面也较为粗糙。与 700 °C 所得样品相比, 800 °C 所得样品结晶较为完整, 粒径较大, 晶粒之间仍存在一定的间隙, 有利于锂离子在材料颗粒内部的迁移。由图 3g, 3h 可知, 900 °C 热处理 12 h 所得样品基本呈球形, 粒径进一步减小为 2~4 μm。但是热处理温度过高, 使得样品粒径粗大、烧结严重, 球体表面晶粒间烧结在一起, 基本无缝隙, 阻碍了 Li⁺ 在材料内部的扩散, 从而影响其电化学性能。

2.4 恒流充放电测试

图 4 所示为在 700, 800, 900 °C 下热处理 12 h 所得 Li₄Ti₅O₁₂ 样品, 在 0.1 C 倍率下的首次充放曲线。由图中可以看出, 在 700, 800, 900 °C 下热处理 12 h 所得样品首次放电比容量分别为 149.52, 173.19, 164.45

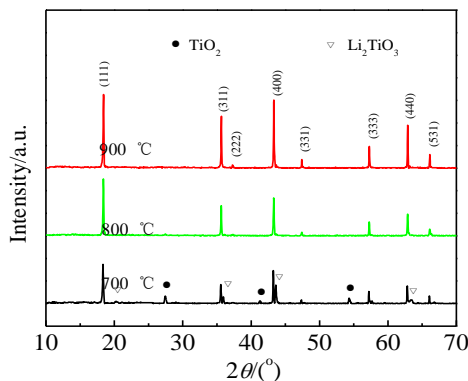


图 2 不同热处理温度下所合成样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples sintered at different temperatures

是由于 700 °C 下所得样品球体内部较为疏松，晶粒间存

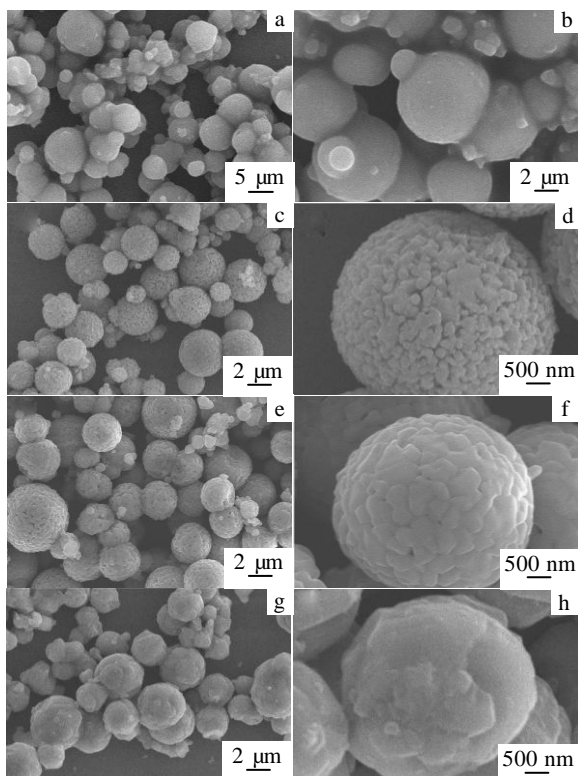


图 3 前驱体和不同温度下所得样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the precursor and samples sintered at different temperatures: (a, b) precursor, (c, d) 700 °C, (e, f) 800 °C, and (g, h) 900 °C

mAh/g, 并且在 1.5 V (vs. Li^+/Li) 左右都有 1 个非常明显的电压平台。该电压平台表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充放电反应中, Li^+ 的嵌入与脱出是一个典型的双相反应。在 700 °C 下热处理得到的样品首次放电比容量较差, 电压平台较短, 是由于产物存在少量的金红石型 TiO_2 、单斜 Li_2TiO_3 等杂质, 影响了材料的放电容量。在 800 °C 热处理得到的样品首次放电比容量最高, 且放电平台最长, 这与该样品的结构以及形貌特征相符。当热处理温度提升至 900 °C 时, 样品首次放电比容量和平台容量均有所下降, 这是由于热处理温度过高, 使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的粒径增大, 球体表面晶粒之间没有缝隙, 使得电解液难以进入材料内部, 从而导致有效比表面积降低, 阻碍 Li^+ 的扩散, 增加了 Li^+ 的迁移路径, 影响材料的可逆容量。

图 5 所示为在不同温度下热处理 12 h 所得样品在 0.1 C 倍率下的充放电循环性能曲线。由图 5 中可以看出, 700 °C 下热处理 12 h 所得样品的循环性能较好, 放电容量衰减较为平缓, 经过 50 次充放电循环后, 其放电比容量保持在 131.13 mAh/g, 容量保持率为 87.7%。这

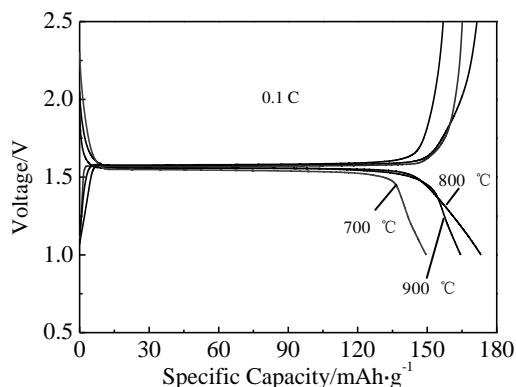


图 4 不同温度下所得样品在 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge curves of samples sintered at different temperatures and 0.1 C rate

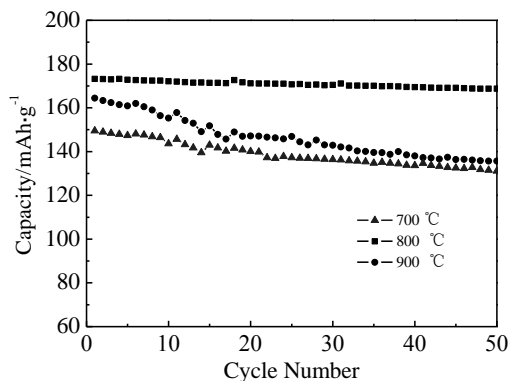


图 5 不同热处理温度下所合成样品在 0.1 C 倍率下的循环性能曲线

Fig.5 Cycling performance curves of samples sintered at different temperatures and 0.1 C rate

在较大的空隙, 有利于 Li^+ 在材料颗粒内部的迁移。在 800 °C 热处理 12 h 所得样品循环性能最佳, 经过 50 次充放电后, 其放电比容量仍保持在 168.69 mAh/g, 容量保持率达 97.4%。这与 800 °C 下所得样品的结构、形貌特征相一致。而在 900 °C 热处理 12 h 所得样品的循环性能较差, 经过 50 次充放电循环后, 其放电比容量衰减为 135.67 mAh/g, 容量保持率 82.5%。此外, 从图中还可以看出 900 °C 循环性能曲线波动较大, 这可能是由于该样品的粒径较大, 烧结严重, Li^+ 在球体内部的嵌入与脱出不均一造成的。

图 6 为在 800 °C 热处理 12 h 所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同倍率下的循环性能曲线, 样品在 0.1, 1.0, 5.0 和 10.0 C 倍率下循环 50 次后, 放电比容量依然可达 168.69, 148.99, 126.58 和 110.22 mAh g^{-1} 。与对应倍率下首次放

电比容量相比，样品的容量保持率分别达到 97.4%，

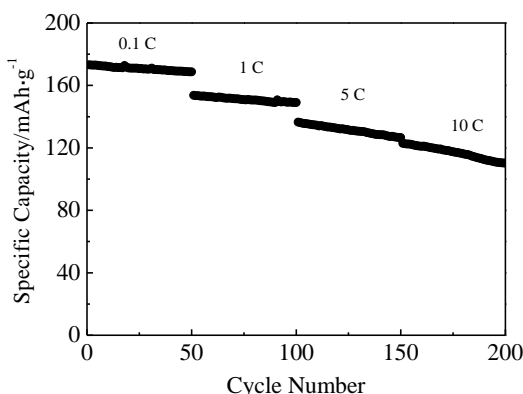


图 6 800 °C 热处理样品的倍率性能曲线

Fig.6 Cycling performance curves of the samples sintered at 800 °C under different current rates

97%, 92.8%, 89.7%，样品表现出良好的高倍率性能和循环稳定性能。

图 7 所示为在 800 °C 热处理 12 h 所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的第 1 和第 3 循环伏安曲线。从图中可看出，该循环伏安曲线的阴极过程在 1.442 V (vs. Li^+/Li) 左右存在 1 个较强还原峰，对应于该电池的放电过程，即 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格中的嵌入过程。其阳极过程扫至 1.683 V (vs. Li^+/Li) 左右时，出现 1 个氧化峰，对应于电池充电过程，即 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格中的脱出过程。这表明 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的嵌入-脱出过程是一个典型的双相反应过程。此外，从图中还可以看出，电池的氧化峰面积略大于还原峰面积，峰电压差为 241 mV，表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 电极对的氧化还原反应是一个准可逆电极反应。两组曲线几乎完全重合，这表明材料具有很好的循环性能。

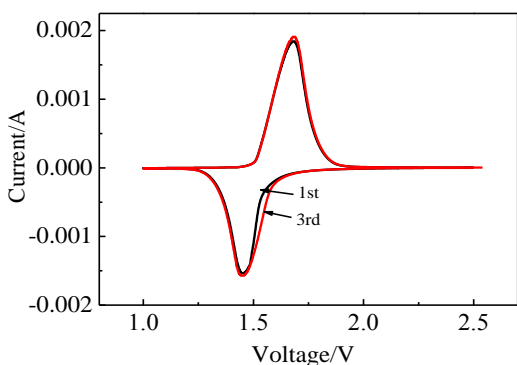


图 7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammogram of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sample

3 结 论

1) 以 CTAB 为结构导向剂，通过溶胶-凝胶法合成了球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体，经高温烧结成功制备出了高密度的锂离子电池负极材料球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

2) 在 800 °C 下热处理 12 h 所得样品为立方尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纯相，结晶度较高；样品颗粒呈球形、流动性好，粒径分布均匀 (4~6 μm)，球体表面粗糙，晶粒之间存在一定的缝隙，并表现出良好的电化学性能。

3) 该样品在 1.0~2.5 V 间以 0.1 C 充放电，首次放电比容量可达 173.19 mAh g^{-1} ，经过 50 次充放电循环后，其放电比容量仍保持在 168.69 mAh g^{-1} ，容量保持率达 97.4%。此外，循环伏安测试表明该样品的充放电反应是一个准可逆氧化还原反应，具有良好的循环性能。

参考文献 References

[1] Ohzuku T, Ueda X, Yamamoto N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142: 1431

[2] Wang J, Liu X M, Yang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 712

[3] Byoungwoo K, Gerbrand C. *Nature*[J], 2009, 458(7235): 190

[4] Seung W H, Ji H R, Joayoung J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 570: 144

[5] Zhao Yaomin(赵尧敏), Liu Guoqun(刘国群), Jiang Zhiyu(江志裕). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1076

[6] Zhang N Q, Liu Z M, Yang T Y *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13: 654

[7] Wang Jin(王 瑾), Chen Xuelian(成雪莲), Wang Zigang(王子港) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(3): 235

[8] Tang Y F, Yang L, Qiu Z *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10: 1513

[9] Jiang C H, Ichihara M, Honma I *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52: 6470

[10] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Electrochemistry Communications*[J], 2005, 7: 894

[11] Gao Jian(高 剑), Ying Jierong(应皆荣), Jiang Changyin(姜长印) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 817

Synthesis of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Materials by a Sol-gel Method and Their Electrochemical Properties

Li Jun, Tao Xun, Tang Shenghe, Zhu Jianxin

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To increase the tap density of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by a sol-gel method using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as structure directing agents. The structure, morphology and electrochemical performance of the sample were tested by TGA/DSC, XRD, SEM, CV and galvanostatic charge/discharge device. It is found that when heated at 800 °C for 12 h, the sample has a pure spinel crystal structure, high degree of crystallinity, spherical particle, good fluidity, uniform particle size distribution and good electrochemical performance with a tap density of 1.86 g/mL. At 0.1 C discharging rate, the first discharge specific capacity is 173.19 mAh/g, and after 50 cycles, its specific discharge capacity retention rate is 97.4%.

Key words: lithium ion battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; spherical; sol-gel

Corresponding author: Li Jun, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, Tel: 0086-20-36323836, E-mail: gdujljun@163.com